

51

Int. Cl. 3:

H 01 M 10/48

H 01 M 10/44

H 02 J 7/00

19. **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 25 248 A 1

11

Offenlegungsschrift **29 25 248**

21

Aktenzeichen:

P 29 25 248.0

22

Anmeldetag:

22. 6. 79

43

Offenlegungstag:

8. 1. 81

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Messung des Ladezustandes von wiederaufladbaren galvanischen Elementen

71

Anmelder:

Varta Batterie AG, 3000 Hannover

72

Erfinder:

Lexow, Karl Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim; Kraft, Helmut, 6237 Liederbach

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 24 48 068

GB 1 35 922

DE 29 25 248 A 1

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung des Ladezustandes von wiederaufladbaren galvanischen Elementen mit quellenden Elektroden und alkalischem Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung des Ladezustandes die im Rhythmus der Ladung und Entladung reversibel sich ändernde Quellung der Elektroden gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Quellung mittels einer Kraftmeßeinrichtung gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Quellung mittels einer Längenänderungsmeßvorrichtung gemessen wird.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die eng aneinanderstehenden Einzelzellen (5) zwischen zumindest einer festen Platte (2) und einer beweglichen Platte (3) angeordnet sind und daß die bewegliche Platte (3) mit einer Federanordnung (7) in Verbindung steht, über welche eine vorgegebene Vorspannung der Akkumulatorenatterie (6) einstellbar ist und daß

- 2 -

der Federanordnung (7) ein Kraftaufnehmer (10) oder ein Wegaufnehmer (11) zugeordnet ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Federanordnung (7) zwischen der beweglichen Platte (3) und einer weiteren festen Platte (4) angeordnet ist, welche mit der ersten festen Platte (2) starr verbunden ist.
6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Federanordnung (7) aus mehreren Tellerfedern (8) besteht, deren Vorspannung durch Schraubenbolzen (1) eingestellt wird.
7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Kompression der Tellerfedern (8) durch die Länge einer Hülse (14) begrenzt ist.

030062/0213

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Verfahren zur Messung des Ladezustandes von
wiederaufladbaren galvanischen Elementen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung des Ladezustandes von wiederaufladbaren galvanischen Elementen mit quellenden Elektroden, und alkalischen Elektrolyten sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Bei wiederaufladbaren galvanischen Elementen mit alkalischem Elektrolyten sind für die Anzeige des Ladezustandes im wesentlichen Meßvorrichtungen auf coulometrischer Basis bekannt. Das Coulometer arbeitet als ein Strommengen-Integrator, welcher jedoch das Verhalten des galvanischen Elements nicht zuverlässig nachbildet und insbesondere die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke nicht berücksichtigt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine möglichst einfaches Verfahren zur Kapazitätsbestimmung anzugeben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Bestimmung des Ladezustandes die im Rhythmus der Ladung und Entladung reversibel sich ändernde Quellung der Elektroden gemessen wird.

Die an verschiedenen aktiven Massen, insbesondere positiven Nickelhydroxid-Massen schon länger beobachteten Volumen-

- 4 -

änderungen bei der elektrischen Zyklenbehandlung korrelieren nämlich mit der fortschreitenden Ladung oder Entladung jeweils vorzeichenrichtig und im richtigen Verhältnis. Während der Entladung findet eine Volumenausdehnung, während der Ladung dagegen eine Schrumpfung statt. Auf die Größe der Volumenänderungen haben auch die Massezusammensetzung und die Konzentration des Elektrolyten Einfluß.

Als Ursache dieses Phänomens kommen kristallchemische Umwandlungen infrage. Indem Nickelhydroxidphasen anderer Dichte und Feinstruktur entstehen und wieder abgebaut werden, ergeben sich wechselnde Volumenansprüche, die sich durch entsprechende Volumenschübe innerhalb des aktiven Materials bemerkbar machen.

Bei Zellen oder Batterien des alkalischen $\text{Ni(OH)}_2/\text{Fe}$ -Systems mit Preß- oder Walzelektroden ist der aus diesen Volumenschüben resultierende Quelldruck besonders ausgeprägt. Er führt fast regelmäßig zu Verformungen des Gehäuses, die auch gelegentlich ein Bersten zur Folge haben können.

Zur Messung der Quellung kann sowohl eine Kraftmeßeinrichtung als auch eine Längenänderungsmeßvorrichtung dienen. Ersterer kann beispielsweise ein Piezokristall oder ein Dehnungsmeßstreifen zugrunde liegen. Letztere kann als Wirkungselement einen induktiven Näherungsaufnehmer oder ebenfalls einen Dehnungsmeßstreifen enthalten.

Um die Formstabilität der Masseelektroden, die für die Reproduzierbarkeit der Messungen unerlässlich ist, zu er-

- 5 -

030062/0213

- 5 -

halten, werden die galvanischen Elemente in Richtung ihrer größten Formänderung in eine Spannvorrichtung federnd eingespannt. Die Spannvorrichtung ist so beschaffen, daß die eng aneinander stehenden Einzelzellen zwischen zumindest einer festen Platte und einer beweglichen Platte angeordnet sind und daß die bewegliche Platte mit einer Federanordnung in Verbindung steht, über welche eine vorgegebene Vorspannung der Akkumulatoren-batterie einstellbar ist und daß der Federanordnung ein Kraftaufnehmer oder ein Wegaufnehmer zugeordnet ist.

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Einspannvorrichtung in einer allgemeinen Ausführungsform.

Figur 2 gibt eine modifizierte Einspannvorrichtung wieder.

Der Aufbau der Vorrichtungen und die erfindungsgemäße Verfahrensweise bei der Messung des Ladezustandes werden im folgenden näher erläutert.

Gemäß Figur 1 besteht die Vorrichtung aus vier Schraubenbolzen 1 (von denen nur die beiden vorderen erkennbar sind) und auf diesen Schraubenbolzen angeordneten Platten 2, 3 und 4, von denen die Platten 2 und 4 einen festen Abstand zueinander besitzen, während die - als Doppelplatte ausgebildete - Platte 3 beweglich ist. Zwischen fester Platte 2 und beweglicher Platte 3 ist die aus den Zellen 5 zusammengesetzte Batterie 6 unter einer Vorspannung federnd eingespannt, wobei die bewegliche Platte 3 mit einer Federanordnung 7 in Verbindung steht, über welche die Vorspannung der Akkumulatoren-batterie einstellbar ist. Die Federanordnung 7 ihrerseits ist zwischen der beweglichen Platte 3

- 6 -

030062/0213

- 6 -

und der anderen festen Platte 4 angeordnet. Sie besteht aus mehreren Tellerfedern 8, die jeweils als ein zusammenhängendes Federpaket auf die vier Schraubenbolzen 1 aufgefädelt sind.

Durch Anziehen der Schraubenmutter 9 mit Hilfe eines Drehmomentenschlüssels läßt sich die Vorspannung mit großer Genauigkeit über die Schraubenbolzen 1 einstellen, wobei zur Kontrolle ein Kraftaufnehmer 10 oder ein Wegaufnehmer 11 dient. Die bewegliche Platte 3 ist zu diesem Zweck aufgeteilt und der Kraftaufnehmer 10 zwischen beide Teilplatten, die ihrerseits gegeneinander beweglich sind, eingefügt.

Wegen der federnden Einspannung kann sich die Batterie 6 nun unter Verschiebung der beweglichen Doppelplatte 3 gegen die Kraft der Tellerfedern 8 etwas nach rechts ausdehnen. Sie kann aber auch etwas schrumpfen, ohne den Kontakt zur beweglichen Platte 3 zu verlieren, weil die vorgegebene Vorspannung dafür sorgt, daß eine hinreichende Restspannung erhalten bleibt. Bei einer starren Verspannung wäre ein unvermitteltes Absinken der Spannkraft gegen Null die Folge.

Zur Messung des Quellverhaltens wird die Batterie mit einer definierten Vorspannung, die entweder am Anzeigeinstrument 12 des Kraftaufnehmers 10 oder am Anzeigeinstrument 13 des Wegaufnehmers 11 kontrollierbar ist, zwischen fester Platte 2 und beweglicher Platte 3 eingespannt. Unterwirft man sie darauf einem zyklischen Lade/Entladebetrieb, so macht sich - an den Instrumenten 12 und 13 ablesbar - ein Quellungsminimum bei der aufgeladenen und ein Quellungsmaximum bei der entladenen Batterie bemerkbar. Dabei zeigt sich, daß sowohl die im Verlaufe eines Zyklus gemessene Druckänderung als auch die Weglängenänderung vollkommen reversibel sind und mit dem Ladezustand der Batterie überraschend gut korrelieren. - 7 -

030062/0213

Es ergibt sich somit ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Quellung der Elektroden, die wahlweise über ~~eine Druckmeßeinrichtung oder über eine Längenänderungs-~~meßvorrichtung erfaßt werden kann, und dem Ladezustand der Batterie. Beide Meßgrößen, Druck und Weglänge, ändern sich in Abhängigkeit von der Kapazitätsentnahme fast linear.

Um bei Auftreten ungewöhnlich starker Quellungsdrucke ein extremes Zusammenpressen der Tellerfedern 8 zu verhindern, sind sie von einer Hülse 14 umgeben, die eine Annäherung der beweglichen Platte 3 an die feste Platte 4 nur bis zu einer bestimmten Distanz erlaubt. Die Komprimierbarkeit der Tellerfedern wird daher nicht erschöpfend ausgenutzt, sondern durch die Länge der Hülse auf einen Maximalwert begrenzt. Dieser Maximalwert ist an dem normalen Ausdehnungsverhalten der Batterie unter üblichen Betriebsbedingungen orientiert.

Der in der Figur 2 wiedergegebenen Vorrichtung zum Messen des Ladezustandes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt das gleiche Funktionsprinzip wie der Vorrichtung von Figur 1 zugrunde. Diese Anordnung unterscheidet sich hinsichtlich ihres Aufbaues von der beschriebenen Vorrichtung nur dadurch, daß an die Stelle der zweiten festen Platte 4 vier Widerlager 4 getreten sind (davon nur die beiden vorderen erkennbar), welche die festen Enden der vier Schraubenbolzen 1 bilden. Mit einer auf die Widerlager 4 gestützten Federanordnung 7 steht wiederum eine bewegliche Platte 3 in Verbindung. Auch die Anordnung der Zellen 5 zwischen fester Platte 2 und beweglicher Platte 3 entspricht derjenigen in der Vorrichtung nach Figur 1. Nur wird hier durch die periphere

Anordnung der beweglichen Platte 3 eine sehr günstige Raumform der Einspannvorrichtung erzielt, die der Länge des Zellenblocks angepaßt werden kann. Die Einstellung einer Vorspannung kann in diesem Fall mit Hilfe der Schraubmuttern 15 an der festen Platte 2 geschehen. Neben oder anstelle des Wegaufnehmers 11 kann entsprechend Figur 1 ein Kraftaufnehmer vorgesehen werden.

030062/0213

2925248

Nummer:

29 25 248

Int. Cl.2:

H 01, M 10/48

Anmeldetag:

22. Juni 1979

Offenlegungstag:

8. Januar 1981

Fig. 1

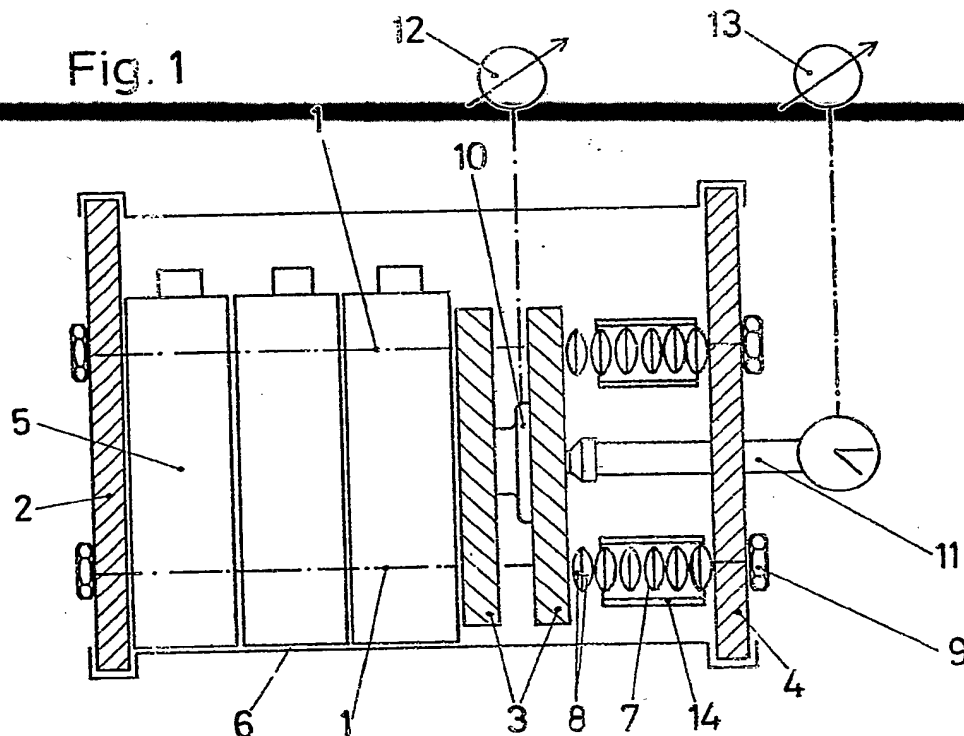
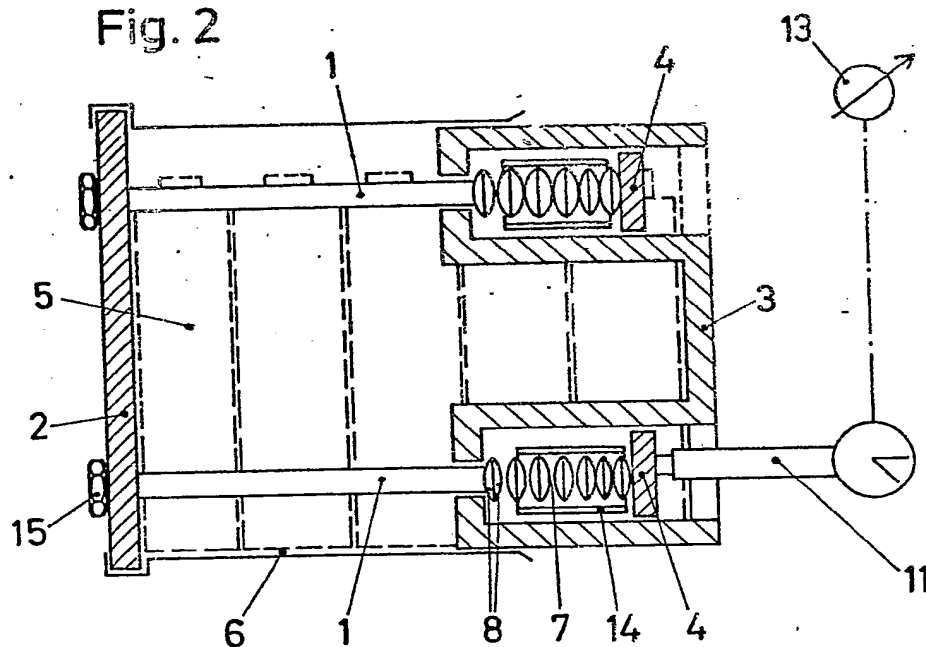


Fig. 2



030062/0213